

Cette réaction est plus importante en présence de quantités catalytiques d'agent de transfert que lorsque ce dernier est utilisé en stoechiométrie (essais 1 et 2). La nature du solvant à un rôle déterminant sur la compétition entre la formation des cyclopropanes et la formation de 3. La vitesse de formation des cyclopropanes varie dans le sens HMPT > dioxanne > toluène. (essais 1, 7 et 9).

La stéréosélectivité observée en présence de $NBu_4^+ Br^-$ est voisine de celle résultant du transfert de phase liquide-liquide (% E/Z : 70/30), et n'est pas affectée par les changements de solvant. Dans le toluène, elle varie avec l'agent de transfert : avec l'éther-couronne, elle est de 40/60, intermédiaire entre celles obtenues, d'une part, avec le cryptand et le sel d'ammonium (70/30) et, d'autre part, avec tBuOK (20/80) (essais 2 à 6).

TABLEAU I - base K_2CO_3 -

CONDITIONS	AGENT DE TRANSFERT	TEMPS DE REACTION	% E/Z	% Rdt en CYCLOPROPANES	N° ESSAI
TOLUENE (reflux) K_2CO_3	$NBu_4^+ Br^-$ (1 eq)	4 H.	67/33	43,5	1
	$NBu_4^+ Br^-$ (0,2 eq)	24 H.	68/32	30	2
	[222] (0,1 eq)	24 H.	74/26	50	3
	DC-18-C-6 (0,1 eq)	24 H.	40/60	20	4
TOLUENE / tBuOK (ambiante)		3 H.	20/80	60	5
CH_2Cl_2 / NaOH 50% (ambiante)	$NBu_4^+ Br^-$ (1 eq)	3 H.	70/30	80	6
DIOXANNE / K_2CO_3 (reflux)	$NBu_4^+ Br^-$ (1 eq)	5 H.	70/30	78	7
HMPT / K_2CO_3 (60°)	sans	24 H.	60/40	5	8
	$NBu_4^+ Br^-$ (1 eq)	3 H.	62/38	86	9

2) avec NaOH en poudre (tableau II)

En l'absence d'agent de transfert, le phenylchloracétate est saponifié par la soude. L'acide a été identifié en RMN, après extraction à l'eau du mélange réactionnel et acidification. Cette réaction est la seule observée dans le toluène et elle est très prédominante dans le dioxanne.

Dans ces deux solvants avec $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$, la formation des cyclopropanes est beaucoup plus rapide que lorsque la base est K_2CO_3 (essais 1 et 7- 10 et 12). De plus les stéréosélectivités observées sont voisines et de l'ordre de 70/30. Dans le dioxanne, sans agent de transfert, l'isomère Z se forme exclusivement (11)

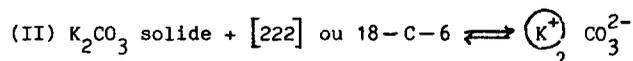
TABLEAU II - base NaOH -

TOLUENE/NaOH (60°)	$\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$ (1 eq)	15mn	70/30	77	10
DIOXANNE/NaOH(60°)	sans	40mn	2/98	6	11
	$\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$ (1 eq)	15mn	65/35	80	12

Conditions a) K_2CO_3 1,5 eq, $5 \cdot 10^{-3}$ mole de chaque réactif dans 20 cm^3 de solvant (tabl. I etII)b) NaOH en poudre 1,5 eq, $2.5 \cdot 10^{-3}$ mole de chaque réactif dans 20 cm^3 de solvant
c) Proportions relatives E/Z déterminées en CPG (EGSSX)
Rdt en cyclopropanes avec étalon interne en CPG (SE 30 10%).

DISCUSSION : 1) Base K_2CO_3

D'après ces résultats, la basicité des ions CO_3^{2-} associés à K^+ dans le solide est insuffisante pour arracher un proton au phénylchloroacétate. L'effet de l'agent de transfert est d'exalter cette basicité par suite d'un équilibre d'échange ionique de K^+ avec NBu_4^+ (I) ou de complexation de K^+ par le cryptand ou l'éther-couronne (II).



L'insolubilité de K_2CO_3 dans les solvants organiques rend difficile la formation des paires d'ions $(\text{NBu}_4^+)_2 \text{CO}_3^{2-}$ et $\left(\text{K}^+ \right)_2 \text{CO}_3^{2-}$. Pour compenser l'énergie réticulaire du réseau cristallin de K_2CO_3 , il faut une température élevée.

Lorsque l'agent de transfert est présent en quantités catalytiques par rapport aux réactifs, et que le solvant est le toluène, la concentration en agent basique " actif " est faible dans le milieu. L'équilibre (I) est peu déplacé vers la droite, l'anion IA^- se trouve en présence de quantités relativement importantes d'ester phénylchloroacétique et réagit alors suivant les deux réactions compétitives de formation des cyclopropanes et de 3.

En présence de quantités stoechiométriques de sels d'ammonium par rapport aux réactifs et dans des solvants solvatant le cation K^+ , tels que le dioxanne ou le HMPT (D.N.14,4 et 38,8) (12), la formation de $(\text{NBu}_4^+)_2 \text{CO}_3^{2-}$ est facilitée et les rendements en cyclopropanes sont meilleurs .

D'après les travaux antérieurs (10), la stéréosélectivité est déterminée au cours de la cyclisation de la paire d'ions 2A; plus celle-ci est dissociée, plus il se forme d'isomère E. Il est connu que les paires d'ions sont plus lâches lorsque le cation est complexé par le cryptand que lorsqu'il l'est par l'éther-couronne (13). Par conséquent, la proportion d'isomère Z est plus forte dans ce dernier cas.

Les résultats du tableau (I) ne prouvent pas que la réaction a lieu soit à la surface du solide soit dans le solvant organique. Cependant, l'analogie des résultats obtenus en présence de $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$, dans les conditions de transfert de phase solide-liquide et liquide-liquide serait en faveur d'une réaction en phase organique. En effet, en transfert de phase liquide-liquide, plusieurs exemples ont montré que la réaction a lieu dans la phase organique (10,14).

2) base NaOH

En l'absence d'agent de transfert, les ions HO^- attaquent le carbone du carbonyle plutôt que l'hydrogène acide de l'ester, comme le montre la saponification préférentielle du phenylchloracétate. On peut interpréter ce résultat par une interaction des ions Na^+ du solide avec le groupe carbonyle qui, affaiblissant la liaison C=O, favorise l'attaque nucléophile par HO^- . En présence de $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$, la base active serait $\text{NBu}_4^+ \text{HO}^-$ le cation ne peut plus s'associer facilement au carbonyle et les ions HO^- arrachent alors l'hydrogène de l'ester. La forte accélération observée en remplaçant K_2CO_3 par NaOH peut être attribuée à la plus grande basicité de ce dernier.

Les variations de stéréosélectivité observées lorsqu'on opère avec ou sans agent de transfert sont comparables à ceux de Makosza pour la réaction de Darzens (15) et la formation de dicyanocyclopropanes (6) et s'interprètent de façon analogue. En absence de $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$, l'intermédiaire 2A resterait associé aux ions Na^+ du solide, ce qui expliquerait la cyclisation en isomère Z, à la surface du solide. En présence de $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$, la réaction aurait lieu dans la phase organique.

Dans les conditions de transfert de phase solide-liquide en présence de $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{Br}^-$ comme agent de transfert, la stéréosélectivité de la réaction de formation des cyclopropanes varie peu avec la nature du solvant et de l'agent basique. En outre, elle est voisine de celle déjà observée en transfert de phase liquide-liquide. Cependant la réaction est beaucoup plus rapide en présence de soude solide que de solution aqueuse de soude. Les résultats semblent indiquer que la réaction a lieu en phase organique lorsqu'on opère en présence d'agent de transfert, et à la surface du solide en son absence.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. AUWERS, H. JACOBSEN, Ann. 1922, 426, 161.
- (2) B. TCHOUBAR, Bull. Soc. Chimique France, 1955, 1363.
- (3) D.A. WHITE, Synthetic Comm. 1977, 7, 559.
- (4) S. YANAGIDA, Y. NOJI, M. OKAHARA, Tetrahedron Lett. 1977, 2893.
- (5) M. FEDORYNSKI, K. WOJCIECHOWSKI, Z. MATACZ, M. MAKOSZA, J. Org. Chem. 1978, 43, 4682.
- (6) A. JONCZYK, A. KWAST, M. MAKOSZA, Tetrahedron Lett. 1979, 541.
- (7) A. ARBIN, J. Chromatogr. 1979, 170, 25.
- (8) F.M. MENDER, Chem. Soc. Reviews 1972, 1, 229.
- (9) E. D'INCAN, P. VIOUT, Tetrahedron, 1975, 31, 159
- (10) L.L. Mc COY, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 6416; C. BONAVENT, M. COUSSE, M. GUITARD, R. FRAISSE-JULLIEN, Bull. Soc. chim. Fr., 1964, 2462; I. ARTAUD, J. SEYDEN-PENNE, P. VIOUT, CR. Acad. Sci., Paris, Série C, 1976, 283, 503.
- (11) Dans les conditions NaOH solide-NBu₄Br-toluène ou dioxanne, lorsque la condensation est terminée, la proportion d'ester E dans la phase organique diminue au cours du temps car celui-ci est saponifié plus rapidement que le Z.
- (12) V. GUTMANN, The Donor-acceptor approach to molecular interactions, Plenum-Press, 1978.
- (13) A. LOUPY, J. SEYDEN-PENNE, Tetrahedron, sous presse.
- (14) D. LANDINI, A. MAIA, M. MONTANARI, J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 2796.
- (15) A. JONCZYK, A. KWAST, M. MAKOSZA, J.C.S., Chem. Comm., 1977, 902.